

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08162121 A
TITLE: FUEL ELECTRODE FOR BARIUM-CERIUM OXIDE SOLID ELECTROLYTE
FUEL CELL AND
MANUFACTURE THEREOF

TTL:
FUEL ELECTRODE FOR BARIUM-CERIUM OXIDE SOLID ELECTROLYTE FUEL
CELL AND
MANUFACTURE THEREOF

FPAR:
PURPOSE: To provide a fuel electrode for a barium-cerium oxide
solid
electrolyte fuel cell having small polarization and high
performance by
optimizing a particle diameter, mixing ratio or the like of raw
material
powder.

FPAR:
CONSTITUTION: This fuel electrode for a barium-cerium oxide solid
electrolyte
fuel cell is composed of a sintered body of fuel electrode raw
material having
a particle diameter of 0.1-2 μ m. As the fuel electrode raw
material, a
mixture of at least one kind of powder selected from a group
composed of Ni,
NiO and Co with barium-cerium oxide powder is used, and after
sintering in the
atmosphere, a reducing process is applied in the hydrogen
atmosphere to obtain
a porous sintered body electrode. The mixing ratio of the
barium-cerium oxide
powder is desirable within a range of 5-30wt.%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-162121

(43) 公開日 平成8年(1996)6月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	T		
	4/88	T		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-303325

(22) 出願日 平成6年(1994)12月7日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 谷口 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 新倉 順二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 原料粉末の粒径、混合比等を最適化することにより、分極の小さい、高性能なバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極を提供する。

【構成】 粒径が0.1～2μmである燃料極原料粉末の焼結体よりなるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極。燃料極原料粉末には、Ni、NiOおよびCoよりなる群から選択される少なくとも一種の粉末とバリウムセリウム系酸化物の粉末との混合物を用い、空気中において焼結した後、水素雰囲気中で還元処理して多孔性焼結体電極を得る。バリウムセリウム系酸化物粉末の混合割合は5～30wt%の範囲であることが望ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が0.1～2 μ mである燃料極原料粉末の焼結体よりなるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極。

【請求項2】 燃料極原料粉末が、Ni、NiOおよびCoよりなる群から選択される少なくとも一種の粉末とバリウムセリウム系酸化物の粉末との混合物である請求項1記載のバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極。

【請求項3】 Ni、NiOおよびCoよりなる群から選択される少なくとも一種の粉末とバリウムセリウム系酸化物の粉末の混合物からなり、かつ粒径が0.1～2 μ mである燃料極原料粉末を空気中において焼結する工程、および水素雰囲気中において還元処理する工程により、NiおよびCoよりなる群から選択される金属と前記バリウムセリウム系酸化物からなる多孔性焼結体を得ることを特徴とするバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極の製造方法。

【請求項4】 バリウムセリウム系酸化物粉末が0.5 μ m以下の微粒子と5 μ m以上の粗粒子からなる請求項3記載のバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極の製造方法。

【請求項5】 バリウムセリウム系酸化物の混合割合が5～30wt%の範囲である請求項3または4記載のバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質燃料電池は、第3世代の燃料電池として注目されている。この燃料電池の電解質としては、通常イットリア安定化ジルコニア（YSZ）などの酸化物イオン導電体を用いられ、燃料極にはNi-YSZサーメット材料を用いるのが一般的である。この場合電池の作動温度は約1000℃である。近年、高温における電極材料の劣化や構成部材の選択の制限などの点から、固体電解質燃料電池を700℃～800℃程度の低温で作動させるための研究開発が活発化している。バリウムセリウム系酸化物固体電解質、例えばBaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3- α} は、YSZに比べ導電率が高いため、低温作動型燃料電池の固体電解質として期待されている。しかしながら、この電解質を用いた場合の燃料極に関する材料の検討は詳細には行われておらず、現在のところ高温で安定とされるPtが用いられている。また、価格や電極活性の点で有望なNi材料、あるいはYSZと同様にNiとこの固体電解質材料を用いるサーメット材料の検討も行われているが、電極サイズやサーメット

材料の混合比に関する詳細な検討は行われていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、低温における作動が期待できるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極として、電極反応がより円滑に進行し、電解質材料と反応することがなく、長期にわたり劣化することのない安定な電極材料が望まれている。なかでも有望視されるNi-バリウムセリウム系酸化物サーメット材料の開発が望まれている。本発明は、以上の点に鑑み、バリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池に最適な燃料極を提供することを目的とするものである。本発明は、高い電子伝導性を有し、かつ電極活性の優れたバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極を得る方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極は、粒径が0.1～2 μ mである燃料極原料粉末の焼結体よりなるものである。ここで、燃料極原料粉末としては、Ni、NiOおよびCoよりなる群から選択される一種の粉末とバリウムセリウム系酸化物の粉末との混合物であることが好ましい。本発明のバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池用燃料極の製造方法は、燃料極原料粉末、殊にNi、NiOおよびCoよりなる群から選択される少なくとも一種の粉末とバリウムセリウム系酸化物の粉末の混合物からなり、かつ粒径が0.1～2 μ mである燃料極原料粉末を空気中において焼結する工程、および水素雰囲気中において還元処理する工程により、NiおよびCoよりなる群から選択される金属と前記バリウムセリウム系酸化物からなる多孔性焼結体の燃料極を得るのである。ここに用いるバリウムセリウム系酸化物の粉末は、粒子の大きさの異なる少なくとも2つのグループの材料、殊に0.5 μ m以下の微粒子と5 μ m以上の粗粒子からなることが好ましい。さらには、バリウムセリウム系酸化物粉末の混合割合は5～30wt%の範囲であることが望ましい。

【0005】

【作用】上記構成の本発明によるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極は、電極活性が高く長期にわたり劣化することがない。特に、バリウムセリウム系酸化物粉末を含む燃料極原料を空気中において焼結し、次いで、焼結工程で生じたNi、Coの酸化物あるいは原料NiOを水素雰囲気中において還元処理することにより、多孔性で電極反応面積が大きく、高い電子伝導性を有し、電極活性の優れた燃料極を得ることができる。また、バリウムセリウム系酸化物粉末を粒子の大きさの異なる少なくとも2つのグループの材料から構成することにより、電極反応面積をより大きくすることができる。さらに、バリウムセリウム系酸化物の混合割合を5～30wt%に調整することにより、高い電子伝導性

と電極活性を保有させることができる。このように本発明によれば、電極活性の優れた燃料極を構成でき、燃料電池の性能も向上させることができる。

【0006】

【実施例】以下、本発明をその実施例によりさらに詳しく説明する。

【実施例1】本実施例では、固体電解質として $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の焼結体を用いた。まず、この酸化物焼結体を厚さ0.5mm、直径約13mmの円盤状に成型し、表面を研磨した後、一方の面にPtペーストを大きさ約0.5 cm^2 となるように塗布し、焼き付けて酸化極を形成した。次に、酸化物焼結体のもう一方の面に、燃料極の原料粉末のペーストを大きさ約0.5 cm^2 となるように塗布し、以下のようにして燃料極を形成した。燃料極の原料粉末には、NiとCoを用い、各々粒径が0.05 μm 、0.1 μm 、1 μm 、2 μm 、10 μm 、30 μm のものを用意した。ここで粒径が10 μm 、30 μm のものは比較例である。それぞれの金属*

粒 径 (μm)	0.05	0.1	1.0	2.0	10	30
Ni電極の 分極値 (mV)	255	205	217	228	290	425
Co電極の 分極値 (mV)	265	209	220	225	305	450

【0009】これらの結果から、Ni、Coいずれの金属を燃料極の原料に用いた場合も、粒径が10 μm と30 μm のものが他に比べ分極値が大きくなっているのに対して、0.1 μm のものは分極値が一番小さく、粒径が大きくなるに従って分極値が大きくなっていることが分かる。また、粒径が0.1 μm より小さいものも分極値が大きくなっている。つまり、粒径が0.1 μm のものは高性能な燃料極を構成できると判断できる。この分極特性の結果からは、粒径が0.1 μm のものを使用することが最も望ましいが、0.1 μm ～2 μm の範囲であれば、分極値が比較例に比べて小さくなり、より電極活性の高い燃料極を構成できると判断できる。本実施例では燃料極の材料にNi、Coを用いた例を示したが、例えばより安価なFeや高価ではあるが電極活性の高いPtなどを用いることもできる。

※

粒 径 (μm)	0.05	0.1	1.0	2.0	10	30
実施例2の 電極の分極値 (mV)	275	220	225	234	320	480

*粉末に対して約3wt%のポリビニルブチラールを結着剤として加え、エタノール/トルエン混合溶媒に混合してペーストとした。このペーストを空気雰囲気中において900℃で3時間加熱して焼き付けた後、水素雰囲気中において900℃で2時間還元処理をした。こうして固体電解質の他方の面にNiまたはCo粉末の焼結体からなる燃料極を形成した。

【0007】このようにして得られた燃料電池素子を電気炉中にセットし、800℃において酸化剤ガスとして空気を200 $\text{ml}/\text{分}$ で、また燃料極ガスとして室温加湿水を200 $\text{ml}/\text{分}$ でそれぞれ酸化極および燃料極に供給し、燃料電池を作動させた。図1にNiを、また図2にCoをそれぞれ燃料極に用いた燃料電池を放電させたときの燃料極の分極特性を示す。また、表1に電流密度400 mA/cm^2 における各燃料極の分極特性を示す。

【0008】

【表1】

※【0010】【実施例2】本実施例では、固体電解質に $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用い、燃料極の原料粉末として、電解質と同じ組成をもつ酸化物粉末をNiに対して20wt%の割合で混合したものを用いた。前記の混合粉末を粒径が0.05 μm 、0.1 μm 、1 μm 、2 μm 、10 μm 、30 μm のものに分類した。これらを用いて実施例1と同様にして固体電解質の一方の面に燃料極を形成して燃料電池素子を構成し、実施例1と同一の条件で燃料電池を作動させた。図3に、上記の燃料電池を放電させたときの燃料極の分極特性を、表2に電流密度400 mA/cm^2 における分極値をそれぞれ示す。

【0011】

【表2】

【0012】これらの結果から、実施例1の場合と同様に粒径が $10\mu\text{m}$ と $30\mu\text{m}$ のものは、他に比べて分極値が大きくなっているのに対して、 $0.1\mu\text{m}$ のものは分極値が一番小さく、粒径が大きくなるに従って分極値が大きくなっていることが分かる。また、粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいものも分極値が大きくなっている。この分極特性の結果から、粒径が $0.1\mu\text{m}$ のものを使用することが望ましいが、 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲であれば分極値が他に比べて小さくなり、より電極活性の高い燃料極を構成できると判断できる。

【0013】[実施例3] 本実施例では、実施例2のN*

粒 径 (μm)	0.05	0.1	1.0	2.0	10	30
実施例3の 電極の分極値 (mV)	255	204	212	225	260	400

【0015】これらの結果から、NiOを用いた場合もNiを用いた場合と同様な傾向を示すことが分かる。NiOを用いることにより電解質—燃料極間の接触が改善され、全体的に少し分極値が小さくなっている。しかしながら、この場合も粒径についてみると、粒径が $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲であれば分極値が他に比べて小さくなっており、より電極活性の高い燃料極が構成できると判断できる。

【0016】[実施例4] 本実施例では、固体電解質に $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いた。燃料極の原料粉末には、粒径 $0.5\mu\text{m}$ のNi粉末に、電解質と同じ組成を持つ酸化物粉末の粒径が $0.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、および $0.5\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ のものとを重量比で3:1の割合で混合したもの3種類をそれぞれ20wt%の割合で混合した材料を用いた。これらの材料を燃料極に用いた燃料電池を前記と同様にして作動させた。図5に、各燃料極の分極特性を示す。この結果から、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ のものを単独でNiに混合するよりも粒径の異なる2種類の酸化物粉末を混合する方が、分極値が小さくなっている。これは、1種類の酸化物粉末を混合する場合よりも、粒径の異なる2種類の粉末を混合した方が電極反応面積を大きくすることができ、これによってより優れた分極特性を示したものと考えられる。ここでは、粒径の異なる2種類の粉末を用いたが、もちろんこれ以上の種類の粉末を混合しても良いし、粒径の大きさもここで示したものには限らない。

【0017】[実施例5] 本実施例では、燃料極の原料粉末に、Ni粉末および電解質と同じ組成をもつ酸化物粉末は粒径が各々 $2\mu\text{m}$ のものを用意し、酸化物をNiに対して1、5、20、30、50wt%の割合で混合したものをを用いた。これらの材料を用いた燃料電池を前記と同様にして作動させた。図6は各燃料極の分極特性を、表4は電流密度 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ における各燃料

* iの代りにNiOを用いた。つまり燃料極の原料粉末として、電解質と同じ組成をもつ酸化物粉末をNiOに対して20wt%の割合で混合したものをを用意した。さらに、実施例2と同様にこの混合粉末を粒径が $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ のものに分級した。これらの材料を燃料極に用いた燃料電池を前記と同様にして作動させた。図4に、各燃料極の分極特性を、また表3に電流密度 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ における分極値をそれぞれ示す。

10 【0014】

【表3】

粒 径 (μm)	0.05	0.1	1.0	2.0	10	30
実施例3の 電極の分極値 (mV)	255	204	212	225	260	400

※極の分極値を、図7は電流密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続放電したときの各電池の電圧変化をそれぞれ示す。

20 【0018】

【表4】

酸化物の 混合比 (wt%)	1	5	20	30	50
燃料極の 分極値 (mV)	250	177	170	193	502

【0019】図6、表4より酸化物粉末を20wt%混合したものが一番小さい分極を示し、30wt%、50wt%と混合割合が大きくなるに従って分極値が大きくなっている。また逆に、5wt%、1wt%と混合割合が小さくなるに従っても分極値は大きくなっている。これはあまり多くの酸化物粉末を加えると電極自身の抵抗が増大し、電極として十分な電子伝導性を示すことができなくなるためと推定される。また、逆に酸化物粉末が少なすぎても電極として十分な性能が得られないと推定される。また、図7の連続放電特性においても、酸化物粉末を20wt%混合したものは1000時間経過してもほとんど劣化は見られないのに対し、1wt%と50wt%のものはかなり他に比べ劣化が大きくなっている。これは、酸化物粉末の混合比が少ないと経時的にNiがシンタリングしたり剥がれたりするためと考えられる。また、酸化物粉末が多いと放電初期から十分な電子伝導性が得られず、経時的に分極が増大したためと考えられる。以上から、酸化物粉末の混合割合を20wt%にすることがより望ましいが、酸化物粉末を5~30wt%混合したものであれば高い電子伝導性を保ったまま電極反応面積を大きくできるため分極を小さくすることができ、経時的にも劣化の小さい燃料極を構成できると推定される。

※50

【0020】実施例では、固体電解質として $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いて説明したが、Gdの代りにYやSmをドーブした $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ などを用いることもできる。

【0021】

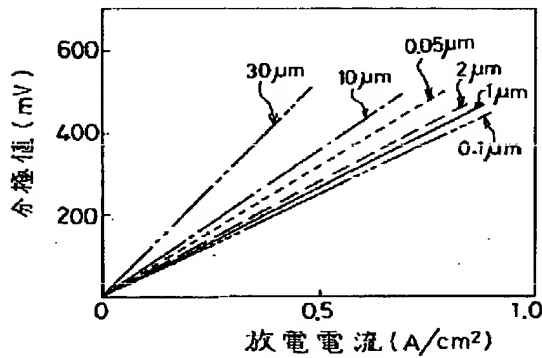
【発明の効果】以上のように、本発明によれば、原料粉末の粒径、混合比等を最適化することにより、分極の小さい、高性能なバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

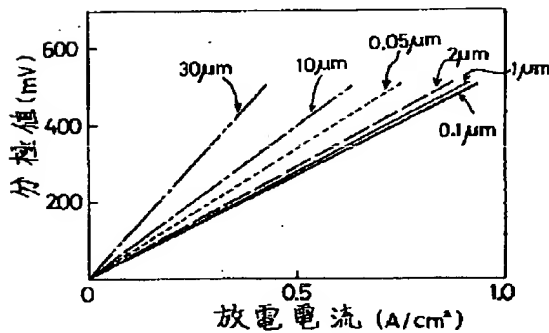
【図1】本発明の実施例1におけるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極の分極特性を示す図である。

【図2】同じく実施例1におけるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の他の燃料極の分極特性を示す図である。

【図1】



【図3】



【図3】本発明の実施例2におけるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極の分極特性を示す図である。

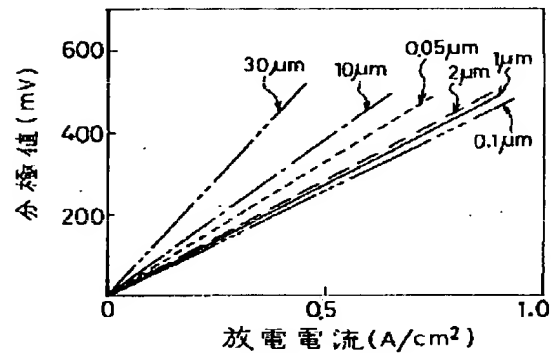
【図4】本発明の実施例3におけるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極の分極特性を示す図である。

【図5】本発明の実施例4におけるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の連続放電特性を示す図である。

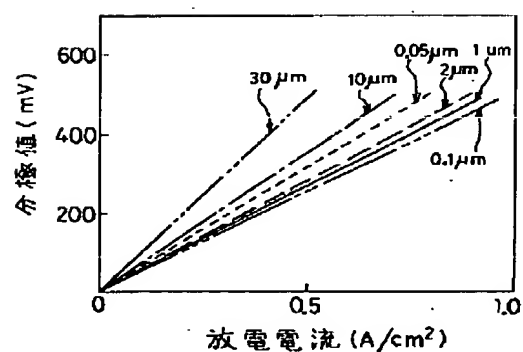
10 【図6】本発明の実施例5におけるバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の燃料極の分極特性を示す図である。

【図7】同じく実施例5における他のバリウムセリウム系酸化物固体電解質燃料電池の連続放電特性を示す図である。

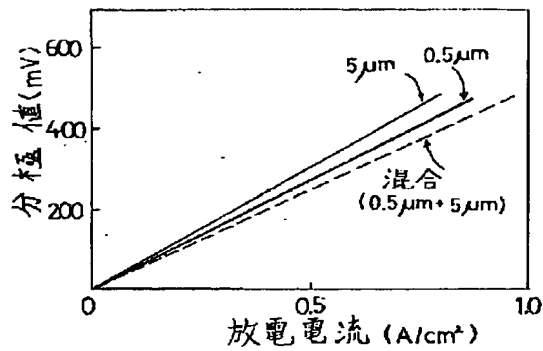
【図2】



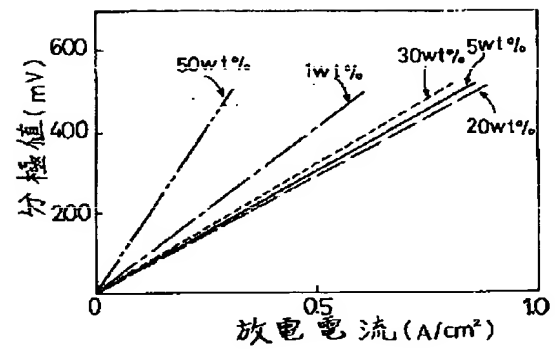
【図4】



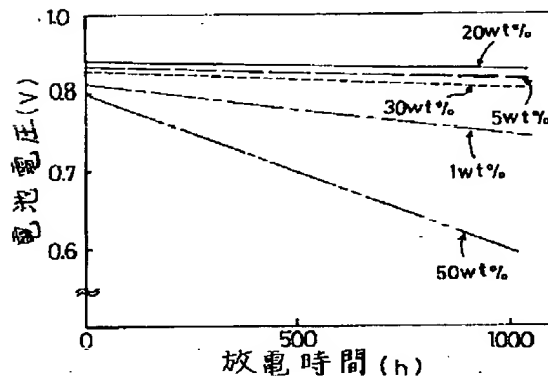
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 羽藤 一仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内